

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-041994  
 (43)Date of publication of application : 12.02.2004

(51)Int.CI. B05D 3/12  
 B05D 3/02  
 C04B 37/02

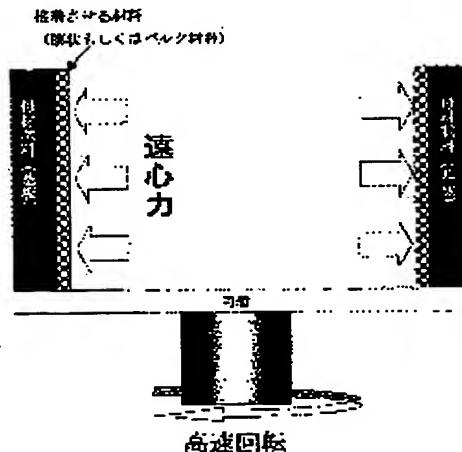
(21)Application number : 2002-206059 (71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF  
 ADVANCED INDUSTRIAL &  
 TECHNOLOGY  
 SHINTO V-CERAX LTD  
 (22)Date of filing : 15.07.2002 (72)Inventor : WATARI KOJI  
 SATO KIMIYASU  
 KINEMUCHI YOSHIAKI  
 UCHIMURA KATSUJI  
 ISHIGURO HIROYUKI  
 MORIMITSU HIDEKI

## (54) PRODUCTION METHOD OF ADHESIVE MATERIAL AND ADHESIVE MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a compound adhesive material strongly adhered to the surface of a base material by a filmy material and a bulky material, and the adhesive material given by a specified function and property.

SOLUTION: The filmy material or bulky material is formed on the surface of a base material sample and the material which is adhered strongly to the surface of the base material sample is produced by applying a centrifugal force in the course of heating. That is to say, (1) the material is formed or placed on the surface of the base material sample, (2) the above resultant material is heated, (3) the centrifugal force is applied in the course of heating, and (4) the material is obtained which is strongly adhered to the surface of the base material sample by steps (1)–(3).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(z)

[TITLE OF THE DOCUMENT] SPECIFICATION

[TITLE OF THE INVENTION] METHOD OF PRODUCTION OF ADHESIVE MATERIAL  
AND ADHESIVE MATERIAL

[PATENT CLAIMS]

[Claim 1] A method for manufacturing an adhesive material in which a material is tenaciously bonded to the surface of a base sample, characterized in:

(1) forming or mounting the material on the surface of the base sample,

(2) heating the material,

(3) imposing a centrifugal force during the heating step, and

(4) obtaining an adhesive material in which the material is tenaciously bonded to the surface of the base sample by means of steps (1) to (3).

[Claim 2] The method according to claim 1, wherein the base sample is a plastic, metal, single crystal, or ceramic.

[Claim 3] The method according to claim 1, wherein a substrate of any shape is used as the base material.

[Claim 4] The method according to claim 1, wherein the material is an organic substance, metal, or ceramic in bulk or film-like form.

[Claim 5] The method according to claim 1, wherein the material is heated at a temperature of 30 to 1,900°C.

[Claim 6] The method according to claim 1, wherein the centrifugal force of  $10^{-3}$  to  $10^8$  N imposed during the heating step is.

[Claim 7] An adhesive material wherein a material is tenaciously bonded to the surface of a base sample, said adhesive material

manufactured by imposing a prescribed pressure on the material by way of a pressure means in a noncontact state without directly imposing mechanical pressure on the material in accordance with the method described in any one of claims 1 to 6.

**[Claim 8]** A composite member, characterized in comprising the adhesive material of claim 7 as a constituent component.

**[DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION ]**

**[0001]**

**[Technical field to be belonged to the invention]**

The present invention relates to a method for manufacturing an adhesive material in which the material is tenaciously bonded to the surface of a base sample; an adhesive material produced thereby; more particularly a method for manufacturing an adhesive material in which organic substance, metal, ceramic, or other material, for example, is tenaciously bonded to plastic, metal, single crystal, ceramic, glass, or another surface of a base sample, for example; and an adhesive material produced thereby.

The present invention is useful as a method for providing a novel technology for fabricating a composite adhesive material endowed with prescribed functionality and physical properties, in which a material is tenaciously bonded to the surface of a base sample with a simple operating process by imposing a prescribed pressure on the material by way of a pressure means in accordance with a noncontact method without directly imposing mechanical pressure on the material.

**[0002]**

## [Prior art ]

Bonding different types of materials or bonding materials of the same type is an important technology from the standpoint of endowing base samples with new functions, bringing together or compounding material functions, and improving thermal resistance and thermal shock characteristics. Normally, bonding different types of materials or bonding materials of the same type involves the adoption of either (1) a method for inserting an intermediate material between materials, or (2) a method for applying mechanical pressure to a material to be bonded. Of these methods, method (1) uses as a bonding material a material that normally forms a liquid phase at a low melting point or softens at a low temperature. Furthermore, stress-alleviating material is sandwiched and bonded between the materials to be bonded in order to alleviate stress that is generated by the difference in thermal expansion of the materials.

## [0003]

However, when this type of bonding material and stress-alleviating material is used, problems occur in that the bonding step becomes complicated, the bonding material or the stress-alleviating material portion becomes a source of breakage, and so on. A lead-based material is used in large quantities as the low-melting bonding material, but from the standpoint of water pollution, environmental pollution, and sanitary considerations, the use of lead-based materials has been restricted in recent years. Next, bonding is carried out through the use of a hot-press sintering device, a crimping device, or another device when materials that having a

thickness of several centimeters or more are bonded with the methods described in (2) above. In this case, there are advantages in that bonding materials and stress-alleviating materials can be dispensed with, but the drawbacks include the fact that the size of the sample that can be bonded is limited by the size of the hot press push rod, a processing and removal step is required because the contact surface with the push rod becomes soiled, the thickness of the material to be bonded is limited, and bonding a material to the surface of a sample with a complex shape is difficult.

[0004]

[The subject to be solved by the invention ]

The inventors, in view of the prior art described above, perfected the present invention through thoroughgoing research with the goal of developing a novel material bonding technology that is capable of wholly solving the drawbacks of prior art, and discovered a method for bonding material to the surface of a base sample, wherein it is possible to easily manufacture a composite adhesive material in which the material is tenaciously bonded to the target base sample by imposing a prescribed centrifugal force when the material is heated.

[0005]

In other words, the present invention provides a bonding method for tenaciously bonding a material to the surface of a base sample.

The present invention provides a method for manufacturing a composite adhesive material in which a material has been tenaciously

bonded to the surface of the base sample with the above-described method.

The present invention further provides an adhesive material endowed with prescribed functionality and physical properties and manufactured by imposing a prescribed pressure on the material by way of a pressure means in a noncontact manner without directly imposing mechanical pressure on the material in accordance with the method described above.

[0006]

[Means to solve the subject of the invention]

The invention to solve the subject is constituted by the following technical means.

(1) A method for manufacturing an adhesive material in which a material is tenaciously bonded to the surface of a base sample, characterized in:

- 1) forming or mounting the material on the surface of the base sample,
- 2) heating the material,
- 3) imposing a centrifugal force during the heating step, and
- 4) obtaining an adhesive material in which the material is tenaciously bonded to the surface of the base sample by means of steps 1) to 3).

(2) The method according to above (1), wherein the base sample is a plastic, metal, single crystal, or ceramic.

(3) The method according to above (1), wherein a substrate of any shape is used as the base material.

- (4) The method according to above (1), wherein the material is an organic substance, metal, or ceramic in bulk or film-like form.
- (5) The method according to above (1), wherein the material is heated at a temperature of 30 to 1,900°C.
- (6) The method according to above (1), wherein the centrifugal force of  $10^{-3}$  to  $10^8$  N imposed during the heating step is.
- (7) An adhesive material wherein a material is tenaciously bonded to the surface of a base sample, said adhesive material manufactured by imposing a prescribed pressure on the material by way of a pressure means in a noncontact state without directly imposing mechanical pressure on the material in accordance with the method described in any one of above (1) to (6).
- (8) A composite member, characterized in comprising the adhesive material of above (7) as a constituent component.

[0007]

[Form of enforcement of the invention]

In the present invention, film-like material or bulk material is mounted on the surface of a target base sample, and a prescribed centrifugal force is imposed during heating, thereby manufacturing a composite adhesive material endowed with prescribed functionality and characteristics by tenaciously bonding the film-like material or the bulk material to the surface of the base sample to provide a composite adhesive material. In this case, the film-like material may, for example, be a hard film, electroconductive film, nonconductive film, piezoelectric film, or the like, but the film-like material is not limited to these. These materials are applied

to the surface of the base material by coating, screen printing, sol-gel process, sputtering, or another method. The bulk material is exemplified by a ceramic with thermal resistance, a heat-resisting alloy, and the like, but the bulk material is not limited to these. These materials are applied to the surface of the base sample with a suitable means.

[0008]

The target base sample of the present invention is exemplified by plastic, metal, single crystal, ceramic, glass, and the like; and the material to be bonded is exemplified by an organic substance, metal, ceramics, and the like, but the material to be bonded is not limited to these, and materials that have the same effect as these may be similarly used. In the present invention, the base sample can be endowed with desired functionality and characteristics by appropriately combining the base sample with the material to be bonded. In the present invention, specific advantageous examples of the base sample and the film-like or bulk material include a composite material composed of an inorganic film, fabricated with the sol-gel process, and bonded to a single crystal substrate; and a composite material composed of a ceramic-based hard film and bonded to a plastic base material. However, these are representative examples of the present invention, and the present invention is not limited to these.

[0009]

The basic principle of the present invention is exemplified by mounting a base sample and the sample to be bonded in a prescribed

position in a bonding device that includes a disc or a rotor that rotates at a high speed, and imposing a centrifugal force on these samples during heating, thereby tenaciously bonding the film-like material or the bulk material to the base sample.

In this case, the centrifugal force  $F$  that is imposed is described by the following equation.

$$F = mr\omega^2$$

In the equation,  $m$  is the mass of the material,  $r$  is the position of the sample from the center of the disc or rotor, and  $\omega$  is the angular velocity of the disc or rotor. The centrifugal force that is imposed becomes greater with increased specific gravity of the material, increased position of the sample from the center of the disc or rotor, and increased angular speed of the disc or rotor. The angular velocity of the disc or rotor is proportional to the rotational speed of the disc or rotor, so the centrifugal force increases with the high-speed rotation of the disc or rotor. As a result, the distance of the sample from the center of the rotating disc or rotor is preferably long, and the rotational speed of the disc or rotor high, when an adhesive material with high bonding strength is desired. In the present invention, these rotational speeds are advantageously set to 500 to 100,000 rpm.

[0010]

The bonding strength between materials increases as the centrifugal force that is imposed during heating becomes greater, but the imposed centrifugal force is determined by the mass of the material to be bonded, the distance of the sample from the center of

the disc or rotor, and the rotational speed of the disc or rotor, as shown in equation above, and, as a result, the centrifugal force required for bonding can be generated by mounting the sample at a distance further from the center of the disc or rotor, and increasing the rotational speed of the disc or rotor when the mass of the material is small, for example.

#### [0011]

In the present invention, the centrifugal force required for bonding is appropriately set to  $10^{-10}$  to  $10^8$  N. The minimum value of the centrifugal force here is preferably set to  $10^{-10}$  N because a large centrifugal force is not required when powders are bonded, for example. The maximum value is preferably set to  $10^8$  because a pressure load on a part with hot pressing is required for bonding some materials, for example.

#### [0012]

FIG. 1 shows a schematic diagram of the method for bonding materials by imposing a centrifugal force. A centrifugal force generated from the radial direction of the disc by the high-speed rotation is imposed on the material (film-like material or bulk material) to be bonded. The film-like material or the bulk material is firmly pressed to the surface of the base sample (substrate) by the centrifugal force, and the bonding characteristics thereof are improved at the same time by the production of an interfacial reaction or the like between the material and the base sample.

The method of the present invention entails imposing a prescribed pressure on the material by way of a pressure means in a

noncontact manner, so the generation of byproducts and soiling of the surface of the sample after baking are held in check, and a composite adhesive material in which a film-like material or a bulk material is tenaciously bonded to the surface of the base sample can be obtained in a clean environment.

[0013]

The heating temperature for causing a film-like material or bulk material to tenaciously bond to the surface of the base sample is not particularly limited in the present invention. This is due to the fact that the diffusion rate of the substance and the interfacial reactivity of the materials differ greatly depending on the objective material types. A baking temperature of 400°C is adopted when bonding  $\text{SiO}_2$  film to a stainless steel substrate, for example, as shown in an example described below, but these are details that may be appropriately decided in accordance with the objective material type. In the present invention, a composite material with the desired functionality and characteristics may be synthesized by appropriately selecting the objective material type for these.

[0014]

The bonding device that is used in the method of the present invention for bonding a base sample and a film-like or bulk material is one that includes as constituent elements thereof at least a drive means having a function for high speed rotation at a prescribed rotational speed, a disk or rotor mounted so that it can be rotated by the drive means, and a holding means that has a function for holding the base sample (substrate) and is formed on the peripheral

portion on the disc or rotor. A specific structure of these is exemplified by a device comprising a work holder with a sample platform capable of high speed rotation, a heating unit for heating the work holder, a temperature control unit for controlling the heating temperature of the heating unit, a rotation unit for rotating the work holder, a rotation speed control unit for controlling the rotational speed of the rotation unit, a magnetic bearing unit with a vacuum seal, and a lid for hermetic sealing. However, the present invention is not limited to these, and these devices may be designed with any specification in accordance with the type, shape, objective, or other factors.

[0015]

**[Function]**

In the present invention, a film-like material or bulk material is formed or mounted on the surface of a base sample, and a centrifugal force is imposed during the heating step, whereby a composite adhesive material in which these materials are tenaciously bonded to the surface of the base material is manufactured; and the film-like material or the bulk material is tenaciously bonded to the surface of the base sample by imposing a prescribed centrifugal force on the base sample and the material in the steps in which these materials are heated and baked, thereby manufacturing a composite adhesive material endowed with prescribed functionality and characteristics. The film-like material or bulk material is firmly pressed to the surface of the base sample by the centrifugal force, an interfacial reaction or the like is produced at the same time, and

the bonding characteristics are improved, making it possible to fabricate a composite adhesive material with desired bonding characteristics, functionality, and characteristics by appropriately adjusting the heating, baking conditions, imposed centrifugal force, and other factors in accordance with the type of base sample and film-like material or bulk material, the desired objective, or other factors. In the present invention, a prescribed pressure can be imposed on the material by way of a pressure means in a noncontact manner, making it possible to reduce the generation of byproducts and the soiling of the sample surface after heating and baking, which are inevitable drawbacks of conventional methods, and thereby to obtain a composite adhesive material in which a film-like material or a bulk material is tenaciously bonded to the surface of the base sample obtained in a clean environment.

[0016]

[Examples]

Example 1

The present example describes the fabrication of a composite adhesive material in which an  $\text{SiO}_2$  film is tenaciously bonded to a stainless steel substrate.

1. Fabrication of the adhesive material

First,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  was added to  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (= TEOS) and mixed;  $\text{H}_2\text{O}$  required for hydrolysis and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  as a catalyst were dissolved in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  and added to the system. The mixed compound blended composition of the solution related to film formation had a molar ratio of TEOS: $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ : $\text{H}_2\text{O}$ : $\text{H}_3\text{PO}_4$  = 1:7:7:7:0.05. This solution

was applied to the surface of the stainless steel substrate with the dipping method, and this was taken as the test material (sample thickness: about 500 nm).

[0017]

The heating (baking) of the material was conducted at the baking temperature, time, and centrifugal force shown in each of the processes below.

(1): Baking temperature: 400°C; holding time: 1 minute

(2): Baking temperature: 400°C; holding time: 1 minute; centrifugal force:  $1 \times 10^{-6}$ N (with respect to the film on the substrate)

(3): The process in (1) and the process in (2).

[0018]

2. Test results

The bonding characteristics of the  $\text{SiO}_2$  film on the stainless steel substrate were evaluated according to the following method. Uniaxial stress was applied to the stainless steel substrate with the attached  $\text{SiO}_2$  film with the aid of a tensile tester, and the substrate was extended 1%. Next, a peeling test was performed with Cellotape (registered trademark), and the bonding characteristics were then quantitatively evaluated from the surface area of the  $\text{SiO}_2$  film that remained on the stainless steel substrate. The sample surface after the peeling test was observed with a scanning electron microscope, and the area ratio of the  $\text{SiO}_2$  film was calculated by processing the image.

[0019]

Table 1 shows the remaining surface area percentages of the  $\text{SiO}_2$  film on the surface of the stainless steel substrate that was heated (baked) with the processes and conditions described in (1) to (3) above. When the process was performed according to the conditions in (1), linear cracks were generated over the entire surface after a tensile test, and most of the  $\text{SiO}_2$  film was peeled off when the sample was subjected to the peeling test; as a result, the remaining surface area percentage of the  $\text{SiO}_2$  film was 12%. On the other hand, no cracks were generated after the tensile test for the samples that were subjected to a centrifugal force and baked, and the  $\text{SiO}_2$  film was not diminished even after the peeling test. As a result, the remaining surface area percentages of the  $\text{SiO}_2$  film on the surface of the substrate were 90% or more for the samples that were treated in accordance with (2) and (3). For the samples that were subjected to a centrifugal force and baked, it is thought that the samples expanded along with the expansion of the substrate because the material tenaciously adhered to the substrate.

[0020]

TABLE 1

HEAT TREATMENT CONDITIONS	REMAINING SURFACE AREA PERCENTAGE (%) OF $\text{SiO}_2$ FILM
(1) Baking temperature: 400°C; holding time: 1 minute	12
(2) Baking temperature: 400°C; holding time: 1 minute; centrifugal force: $1 \times 10^{-6}\text{N}$	98
(3) (1) + (2).	94

[0021]

**Example 2**

The present example is described with reference to the fabrication of a composite adhesive material in which a metal particulate film is formed on a substrate and heated under a centrifugal force.

**1. Fabrication of the adhesive material**

Commercial-grade particulate copper powder (average particle diameter: 3 microns) was placed in a solvent (main component: polyethylene glycol) to prepare a paste. The resulting paste was placed on a screen and printed on a silica glass substrate. After printing, the substrate was heated in the atmosphere at 110°C. The paste on the substrate was subjected to a centrifugal force of about  $1 \times 10^{-4}$  N while being heated to 600°C at a temperature increase rate of 10°C/min in a vacuum, and then held for five minutes at 600°C and furnace cooled. As a comparison, a substrate with film formed thereon was heated under the same conditions without rotation.

[0022]

**2. Test results**

The adhesive strength of the copper film on the silica glass substrate was evaluated with a tensile test. The tensile test is a method in which a small, stiff needle is pressed against the copper film, the load is gradually increased, the needle is moved, and the load is measured when the copper film is peeled away. By applying a load to press the needle to the copper film on the substrate, the force required by the needle to break the film, that is to say, the force required to scratch the film and to peel it away from the

substrate, was measured to determine the adhesive strength of the film to the substrate.

[0023]

FIG. 2 shows the relationship between the load placed on the needle (needle tip load) and the resistance exerted on the needle. When a load of 345 g was applied to the film that resulted from imposing a centrifugal force, only a portion of the film was completely removed from the substrate. On the other hand, when a load of 223 g was applied to the film resulting from no centrifugal force imposed thereon, the film was removed from the substrate. Here, the resistance exerted on the needle was 70 gf for the film that was treated with centrifugal force, and 38 gf for the film that was only heated and not treated with centrifugal force. From these results it is apparent that the film resulting from imposing a centrifugal force during heating tenaciously bonds to the substrate, and has strong adhesive strength.

[0024]

### Example 3

The present example is described with reference to the fabrication of a composite adhesive material in which aluminum metal is bonded to an aluminum nitride base material.

#### 1. Fabrication of the adhesive material

An aluminum nitride sinter was fabricated with the method described below. First, 5 mass% of yttria was added to commercial-grade aluminum nitride powder, and the components were mixed using methanol as a solvent in a ball mill. After the powder was dried, it

was heated under a nitrogen atmosphere for three hours at 1,800°C to fabricate a ceramic sinter. The resulting sinter was thereafter worked into the form of a plate having the dimensions 10 mm × 10 mm × 3 mm (thickness), and this plate was used as the base sample.

[0025]

The metallic aluminum was obtained by working commercial-grade 99.999% pure aluminum into the form of a plate having the dimensions 10 mm × 10 mm × 3 mm (thickness), and this plate was used as the sample for bonding. The aluminum nitride and metallic aluminum were fixed with an organic adhesive and baked under a centrifugal force.

The baking of the material was conducted at the baking temperature, time, and centrifugal force shown in each of the processes below.

- (1): Baking temperature: 500°C; holding time: 1 minute
- (2): Baking temperature: 500°C; holding time: 1 minute; centrifugal force:  $1 \times 10^6 \text{N}$

[0026]

**2. Test results**

The adhesive aluminum nitride/metallic aluminum article was evaluated with a tensile test. A test piece was cut from the adhesive article on both sides of the boundary of the adhesive article, a metal tensile test piece jig was attached to both ends of the test piece with an instant adhesive, and the tensile test was carried out at room temperature with a tester. The sample on which a centrifugal force was not imposed broke immediately at a tensile

strength of 2.3 MPa. On the other hand, the sample on which a centrifugal force of  $1 \times 10^{-6}$  N was imposed had a tensile strength of 80 MPa, and it was apparent that the sample on which a centrifugal force was imposed and baked exhibited a tenacious bond.

[0027]

[Effect of the invention ]

As described above, the present invention also relates to a method for manufacturing an adhesive material and an adhesive material, and the following effects can be obtained.

(1) In the method for bonding a film-like material or bulk material to the surface of a base sample, a composite adhesive material in which the film-like material or bulk material is tenaciously bonded to the surface of the base sample can be manufactured by imposing a prescribed centrifugal force when the material is heated.

(2) An adhesive material can be manufactured by a method in which a prescribed pressure is imposed on the material by way of a pressure means in a noncontact manner.

(3) As a result, the generation of byproducts and the soiling of the sample surface after baking are held in check, and a composite adhesive material in which a film-like material or a bulk material is tenaciously bonded to the surface of the base sample can be obtained in a clean environment.

(4) An adhesive material endowed with prescribed functionality and characteristics can be manufactured.

## [BRIEF EXPLANATION OF THE DRAWING]

## [Fig. 1]

Fig. 1 shows a method for bonding a material (film-like material and bulk material) to a base sample by imposing a centrifugal force during heating; and

## [Fig. 2]

Fig. 2 shows the relationship between the load placed on the needle (needle tip load) and the resistance exerted on the needle.

[TITLE OF THE DOCUMENT ] ABSTRACT

[SUMMARY ]

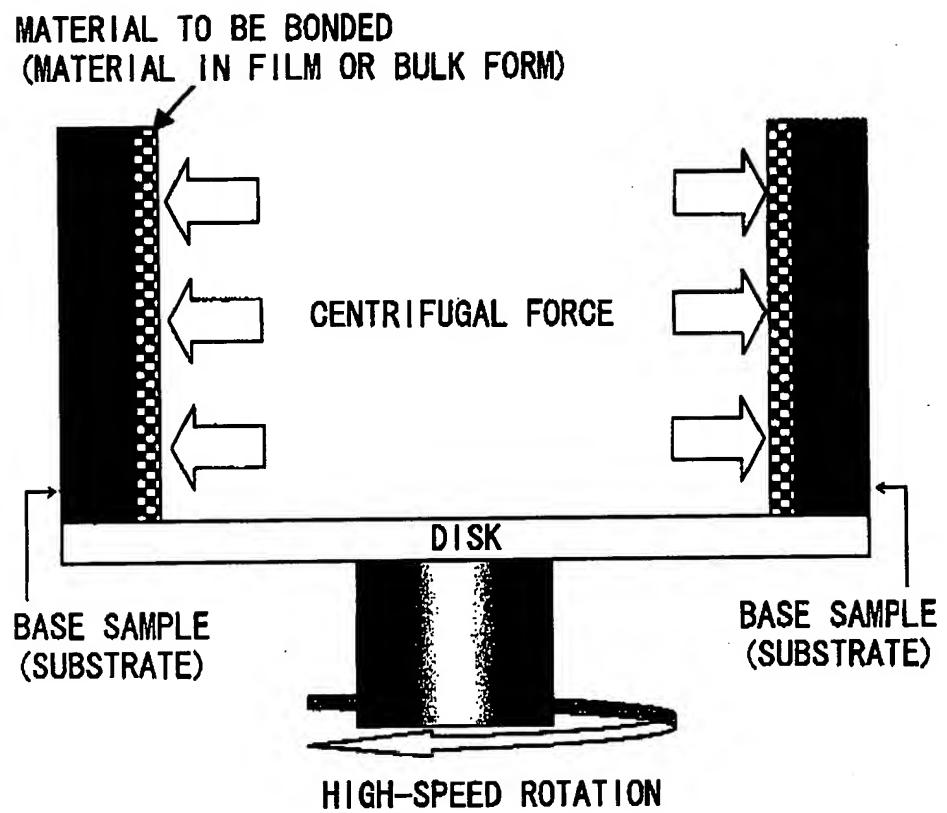
[SUBJECT ] A process for producing a bonded composite material which comprises a base sample and another material tenaciously bonded to a surface of the base, and the composite material endowed with prescribed functionality and physical properties are provided.

[MEANS TO SOLVE THE SUBJECT ] A method for manufacturing an adhesive material in which a material is tenaciously bonded to the surface of a base sample, characterized in: (1) forming or mounting the material on the surface of the base sample, (2) heating the material, (3) imposing a centrifugal force during the heating step, and (4) obtaining an adhesive material in which the material is tenaciously bonded to the surface of the base sample by means of steps (1) to (3), and the adhesive material.

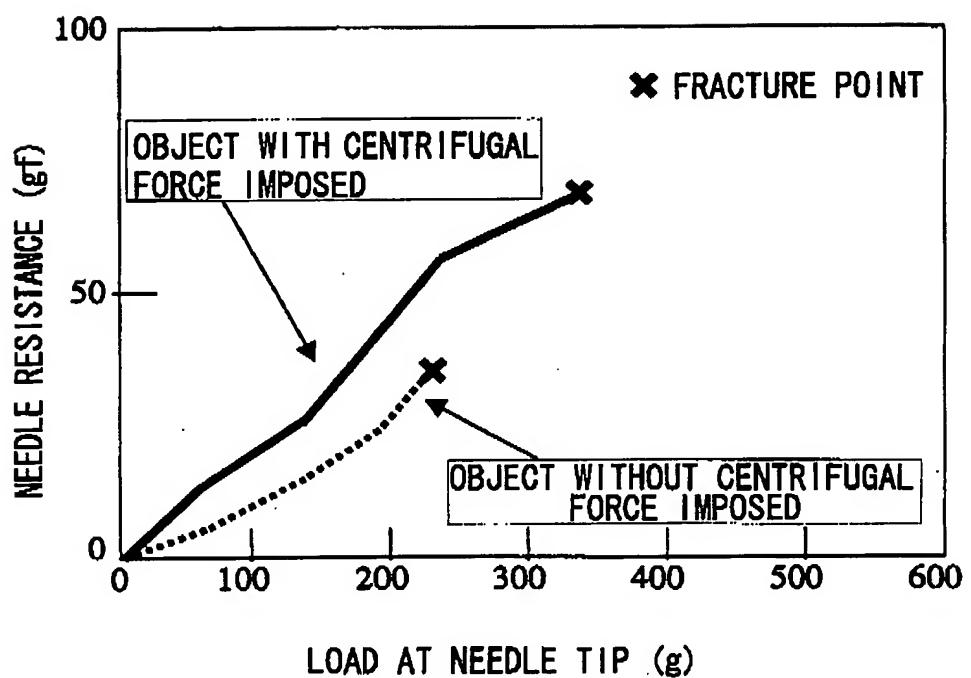
[SELECTED DRAWING ] Figure 1

[TITLE OF THE DOCUMENT] DRAWING

[Fig. 1]



[Fig. 2]



(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特願2004-41994  
(P2004-41994A)

(43) 公開日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
**B05D 3/12**  
**B05D 3/02**  
**C04B 37/02**

F 1  
**B05D 3/12**  
**B05D 3/02**  
**C04B 37/02**

テーマコード (参考)  
**4D075**  
**4G026**

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-206059 (P2002-206059)  
(22) 出願日 平成14年7月15日 (2002.7.15)

(71) 出願人 301021533  
独立行政法人産業技術総合研究所  
東京都千代田区霞が関1-3-1  
300068834  
新東ブイセラックス株式会社  
愛知県豊川市穂ノ原三丁目1番地  
100102004  
弁理士 須藤 政彦  
渡利 広司  
(72) 発明者 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ  
洞2266番地の98 独立行政法人産業  
技術総合研究所中部センター内

最終頁に続く

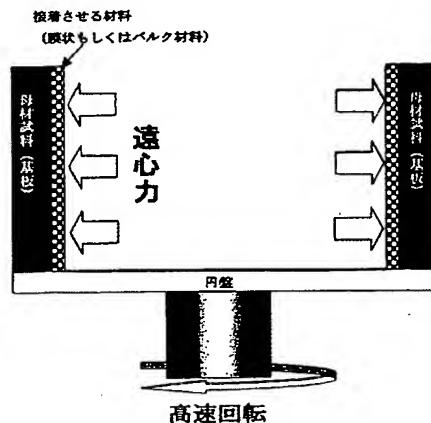
(54) 【発明の名称】接着材料の製造方法及び接着材料

## (57) 【要約】

【課題】母材試料表面上に膜状材料やバルク材料が強く接着した複合接着材料を製造する方法及び所定の機能性、及び物性の付与された複合接着材料を提供する。

【解決手段】母材試料表面上に膜状材料もしくはバルク材料を形成又は載置し、加熱過程において遠心力を負荷することにより、母材試料の表面上に強く接着する材料を製造する方法であって、(1)母材試料表面に材料を形成又は載置する、(2)上記材料を加熱する、(3)上記加熱過程において遠心力を負荷する、(4)上記(1)～(3)により、母材試料表面に強く接着した材料を得る、ことを特徴とする接着材料の製造方法、及びその接着材料。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

母材試料表面に材料を強固に接着した接着材料を製造する方法であって、  
 (1) 母材試料表面に材料を形成又は載置する、  
 (2) 上記材料を加熱する、  
 (3) 上記加熱過程において遠心力を負荷する、  
 (4) 上記(1)～(3)により、母材試料表面に強く接着した接着材料を得る、  
 ことを特徴とする接着材料の製造方法。

**【請求項 2】**

母材試料が、プラスチック、金属、単結晶、又はセラミックスである、請求項1記載の方法。  
 10

**【請求項 3】**

母材として、任意の形状の基板を用いる、請求項1記載の方法。

**【請求項 4】**

材料が、膜状又はバルク状の有機物、金属、又はセラミックスである、請求項1記載の方法。

**【請求項 5】**

上記材料を30～1900℃で加熱する、請求項1記載の方法。

**【請求項 6】**

上記加熱過程において $10^{-3}$ ～ $10^8$  Nの遠心力を負荷する、請求項1記載の方法。  
 20

**【請求項 7】**

請求項1から6のいずれかに記載の方法により圧力手段と材料を非接触の状態で所定の圧力を材料に負荷して製造された、母材試料表面に強固に接着された接着材料。

**【請求項 8】**

請求項7記載の接着材料を構成要素として含むことを特徴とする複合部材。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明に属する技術分野】**

本発明は、母材試料表面に材料を強固に接着させた接着材料を製造する方法  
 及びその接着材料に関するものであり、更に詳しくは、例えば、プラスチック、金属、単  
 結晶、セラミックス、ガラス等の母材試料表面に、例えば、有機物、金属、セラミックス  
 等の材料を強固に接着させた接着材料を製造する方法、及びそれらの接着材料に関するもの  
 である。本発明は、材料に機械的な圧力を直接的に負荷することなく、圧力手段を材料  
 に非接触で所定の圧力を材料に負荷することにより簡便な操作プロセスで母材試料表面に  
 材料を強固に接着し、所定の機能性、及び物性が付与された複合接着材料を作製する新規  
 技術を提供するものとして有用である。  
 30

**【0002】****【従来の技術】**

一般に、異種材料の接着もしくは同種材料同士の接着は、母材試料の新たな機能付与や材  
 料機能の融合化や複合化、耐熱性や熱衝撃性の向上等の観点から重要な技術である。通常  
 、異種材料の接着もしくは同種材料同士の接着は、(1)材料間に中間材を挿入する方法、  
 (2)接着する材料に機械的な圧力を負荷する方法、のいずれかの方法が採られている。  
 これらの方法のうち、上記(1)の方法については、通常、低融点で液相を生成もしくは  
 低温で軟化する材料が接着材として用いられている。更には、材料の熱膨張の違いにより  
 発生する応力を緩和するために、接着する材料間に応力緩和材を挟んで接着することが  
 行われている。  
 40

**【0003】**

しかしながら、このような接着材及び応力緩和材を使用する場合には、それらの接着工程  
 が複雑になること、及び接着材もしくは応力緩和材の部分が破壊の起点になること等の問  
 題が生ずる。また、低融点の接着材として鉛系材料が多量に使用されているが、水質汚染  
 50

、環境汚染、健康に有害という観点から、近年、鉛系材料の使用が規制されている。次に、上記(2)の方法については、数cm以上の大さを持つ試料同士を接着する場合には、ホットプレス焼結装置や圧着装置等を使って接着が行われている。この場合、接着材や応力緩和材を使用しないという利点があるが、接着できる試料の大きさがホットプレスの押し棒の大きさに制限されること、押し棒との接触面が汚染されるためにその加工及び除去工程が必要であること、接着する材料の厚さが制限されること、及び複雑形状を有する試料表面への材料の接着は困難であること等の問題が挙げられている。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、上記従来技術における諸問題を抜本的に解決することができる新しい材料接着技術を開発することを目標として鋭意研究を進める過程で、母材試料表面に材料を接着する方法において、材料の加熱時に所定の遠心力を負荷することにより、対象とする母材試料表面に材料が強く密着した複合接着材料を容易に製造することができることを見出し、更に研究を重ねて、本発明を完成するに至った。

#### 【0005】

すなわち、本発明は、母材試料表面に材料を強固に接着する接着方法を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、上記方法により、母材試料表面に材料を強固に接着させた複合接着材料の製造方法を提供することを目的とするものである。

更に、本発明は、上記方法により圧力手段を材料に非接触で所定の圧力を材料に負荷することにより製造された、所定の機能性、及び特性が付与された接着材料、及び当該接着材料を構成要素として含む複合部材を提供することを目的とするものである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) 母材試料表面に材料を強固に接着した接着材料を製造する方法であって、(a) 母材試料表面に材料を形成又は載置する、

(b) 上記材料を加熱する、

(c) 上記加熱過程において遠心力を負荷する、

(d) 上記(a)～(c)により、母材試料表面に強く接着した接着材料を得る、ことを特徴とする接着材料の製造方法。

(2) 母材試料が、プラスチック、金属、単結晶、又はセラミックスである、上記(1)記載の方法。

(3) 母材として、任意の形状の基板を用いる、上記(1)記載の方法。

(4) 材料が、膜状又はバルク状の有機物、金属、又はセラミックスである、上記(1)記載の方法。

(5) 上記材料を30～1900℃で加熱する、上記(1)記載の方法。

(6) 上記加熱過程において $10^{-3}$ ～ $10^8$  Nの遠心力を負荷する、上記(1)記載の方法。

(7) 上記(1)から(6)のいずれかに記載の方法により圧力手段と材料を非接触の状態で所定の圧力を材料に負荷して製造された、母材試料表面に強固に接着された接着材料。

(8) 上記(7)記載の接着材料を構成要素として含むことを特徴とする複合部材。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

次に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明は、対象とする母材試料表面に膜状材料もしくはバルク材料を載置し、それらに対し、加熱時に所定の遠心力を負荷することにより、膜状材料やバルク材料を強固に母材試料表面に接着させることにより所定の機能性、及び特性が付与された複合接着材料を製造

10

20

30

40

50

し、提供することを特徴とするものである。この場合、膜状材料としては、例えば、硬質膜、電気伝導性膜、絶縁性膜、圧電性膜等が例示されるが、これらに制限されない。これらの材料は、母材試料表面に、例えば、塗布、スクリーン印刷、ゾルーゲル法、スパッタ法等により載置される。また、バルク材料としては、耐熱性のあるセラミックスや耐熱合金等が例示されるが、これらに制限されない。これらの材料は、適宜の手段により母材試料表面に載置される。

## 【0008】

本発明で対象とする母材試料としては、例えば、プラスチック、金属、単結晶、セラミックス、ガラス等が例示され、また、接着する材料としては、例えば、有機物、金属、セラミックス等が例示されるが、これらに制限されるものではなく、これらと同効のものであれば同様に使用することができる。本発明では、母材試料と、接着する材料を適宜組み合わせることにより、所望の機能性、及び特性を母材試料に付与することができる。本発明において、母材試料及び膜状もしくはバルク材料の好適な具体例としては、例えば、ゾルーゲル法で作製した無機膜を単結晶基板へ接着した複合材料、プラスチック母材へセラミックス系硬質膜を接着した複合材料等が例示される。しかし、これらは、本発明の代表的な例を示すものであって、本発明は、これらに制限されるものではない。

10

## 【0009】

本発明は、例えば、高速回転する円盤もしくはローターから構成される接着装置の所定の位置に、母材試料及び接着を行う試料を載置し、それらの試料に対して、それらの加熱時に遠心力を負荷することにより、膜状材料やバルク材料を母材となる試料に強く接着させることを基本原理とするものである。

20

この場合、負荷する遠心力Fは、以下の式で示される。

$$F = m r \omega^2$$

ここで、mは材料の質量、rは円盤もしくはローターの中心から試料までの位置、 $\omega$ は円盤もしくはローターの角速度である。上記の式より、材料の比重が大きく、円盤もしくはローターの中心から試料までの位置が長く、円盤もしくはローターの角速度が大きいものほど負荷する遠心力は大きくなる。尚、円盤もしくはローターの角速度は、円盤もしくはローターの回転数に比例するので、円盤もしくはローターを高速回転することで遠心力は大きくなる。そのために、高い接着力を有する接着材料を得たい場合には、回転する円盤もしくはローターの中心から試料までの距離をなるべく長くとり、円盤もしくはローターの回転数を大きくすることが望ましい。本発明において、これらの回転数は、好適には、500～100,000 rpmである。

30

## 【0010】

加熱時に負荷する遠心力が大きいものほど材料同士の接着力が増加するが、上記の式で示すように、負荷する遠心力は、接着する材料の質量、円盤もしくはローターの中心から試料までの距離、円盤もしくはローターの回転数によって決定されるので、そのために、例えば、試料の質量が小さい場合には、円盤もしくはローターの中心から試料までの距離を長く取り、円盤もしくはローターの回転数を増すことにより、接着のための必要な遠心力を発生させることができる。

40

## 【0011】

本発明において、接着のために必要な遠心力は、好適には、 $10^{-10} \sim 10^8$  Nである。ここでの遠心力の最低値は、例えば、粉末同士の接着の場合には大きな遠心力を必要としないので、 $10^{-10}$  Nとすることが好ましい。また、その最高値は、例えば、材料によっては、ホットプレス並みの圧力負荷が接着に必要であるので $10^8$  Nとすることが好ましい。

## 【0012】

図1に、遠心力負荷による材料の接着方法の模式図を示す。高速回転により、円盤の半径方向から発生する遠心力が接着させる材料（膜状材料もしくはバルク材料）に負荷される。この遠心力により、膜状材料もしくはバルク材料は、母材試料（基板）の表面に強く押し付けられ、同時に母材試料と材料の界面反応等が生じることによりそれらの接着性が向

50

上する。

【0013】

本発明の方法は、圧力手段と材料が非接触な状態で所定の圧力を材料に負荷するものであるため、焼成後の試料表面の汚染や副生成物の生成が抑えられ、クリーンな環境下で母材試料表面に膜状材料やバルク材料が強く密着した複合接着材料を得ることができるという特徴を有する。

本発明は、膜状材料やバルク材料を母材試料表面に強固に密着させる加熱温度については、特に制限されない。これは、対象とする材料種によって物質の拡散速度、材料同士の界面反応性が大きく違うためである。例えば、後記する実施例に示されるように、例えば、ステンレス基板に  $SiO_2$  膜を接着する場合には、焼成温度として 400℃ が採用されるが、これらは、対象とする材料種によって適宜決定される事項である。本発明では、これらの対象とする材料種を適宜選択することによって、所望の機能性、及び特性を有する複合接着材料を合成することができる。

【0014】

本発明の方法では、少なくとも、所定の回転速度で高速回転する機能を有する駆動手段、当該駆動手段により回転可能に設置された円盤もしくはローター、この円盤もしくはローター上の円周部分に形成された母材試料（基板）を保持する機能を有する保持手段を構成要素として含む母材試料及び膜状もしくはバルク材料を接着するための接着装置が使用される。これらの具体的構成としては、例えば、高速回転が可能な試料台を有するワーク部、当該ワーク部を加熱する加熱部、当該加熱部の加熱温度を制御する温度制御部、上記ワーク部を回転させる回転部、当該回転部の回転速度を制御する回転速度制御部、真空磁気シール軸受け部、及び密閉用の蓋体を具えているものが例示される。しかし、これらに限定されるものではなく、本発明では、母材試料、膜状もしくはバルク材料の種類、形態、使用目的等に応じて、これらの装置の仕様を任意に設計し、使用することができる。

【0015】

【作用】

本発明は、母材試料表面上に膜状材料もしくはバルク材料を形成又は載置し、それらの加熱過程において遠心力を負荷することにより、母材試料の表面上にこれらの材料が強く接着した複合接着材料を製造することを特徴とするものであり、上記母材試料及び材料の加熱、焼成過程で、これらに所定の遠心力を負荷することにより、母材試料表面に膜状材料やバルク材料を強固に接着させることにより所定の機能性、及び特性の付与された複合接着材料を製造し、提供することができる。上記遠心力により、膜状材料やバルク材料は、母材試料の表面に強く押し付けられ、同時に界面反応等が生じ、それらの作用により材料の接着性が向上するので、母材試料及び膜状材料やバルク材料の種類、使用目的等に応じて加熱、焼成条件、負荷する遠心力等を適宜調整することにより、所望の接着性、機能性、及び特性を有する複合接着材料を作製することが可能となる。本発明では、圧力手段と材料が非接触の状態で所定の圧力を材料に負荷することができるので、従来の方法では不可避的に問題となる加熱、焼成後の試料表面の汚染や副生成物の生成が抑えられ、それにより、クリーンな環境下で上記接着材料を作製することが可能となる。

【0016】

【実施例】

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例 1

本実施例では、ステンレス基板に  $SiO_2$  膜が強固に接着した複合接着材料を作製した例について説明する。

1. 接着材料の作製

$Si(O_{C_2}H_5)_4$  (=TEOS) に、 $n-C_4H_9OH$  を加えて混合し、これに、加水分解に必要な  $H_2O$  と、触媒としての  $H_3PO_4$  を  $C_2H_5OH$  に溶かして添加した。なお、膜形成に関わる溶液の調合組成は、モル比で TEOS :  $n-C_4H_9OH$  10 50

$C_4H_9OH : C_2H_5OH : H_2O : H_3PO_4 = 1 : 7 : 7 : 0$   
 0.5とした。この溶液を、ディッピング法によりステンレス基板上に塗布し、これをテスト材（試料の厚さ：約500nm）とした。

## 【0017】

材料の加熱（焼成）は、以下の各プロセスに示す焼成温度、時間、及び遠心力下で行った。

(1) : 焼成温度：400°C、保持時間：1分間

(2) : 焼成温度：400°C、保持時間：1分間、遠心力： $1 \times 10^{-6} N$ （基板上の膜に対して）

(3) : (1) のプロセス + (2) のプロセス

10

## 【0018】

## 2. テスト結果

ステンレス鋼板上での  $SiO_2$  膜の接着性は、以下の手法で評価した。 $SiO_2$  膜を付けたステンレス基板に、引っ張り試験機により1軸方向の応力を付加し、1%の伸びを与えた。次に、セロテープ（登録商標）による剥離試験を行い、その後、ステンレス基板上に残存している  $SiO_2$  膜の面積から、接着性を定量的に評価した。尚、 $SiO_2$  膜の面積率は、剥離試験後の試料表面を走査型電子顕微鏡により観察し、その画像を画像処理することにより求めた。

## 【0019】

表1に、上記(1)～(3)のプロセス及び条件で加熱（焼成）した時のステンレス基板表面上の  $SiO_2$  膜の残存面積率を示す。(1)の条件で行われた場合、引っ張り試験後には全面に線状のクラックが発生し、その試料を剥離試験すると  $SiO_2$  膜がほとんど剥がれ、そのために、 $SiO_2$  膜の残存面積率は12%であった。一方、遠心力を負荷して焼成したものについては、引っ張り試験後には全くクラックが発生せず、剥離試験を行っても  $SiO_2$  膜の減少変化は見られなかった。その結果、上記(2)及び(3)の条件で行ったものは、基板表面上の  $SiO_2$  膜の残存面積割合は90%以上となった。これは、遠心力を負荷して焼成したものは、基板に強く密着しているために基板に追随して伸びたためであると考えられる。

20

## 【0020】

## 【表1】

30

ステンレス基板表面上  $SiO_2$  膜の残存面積率

熱処理条件	$SiO_2$ 膜の残存面積率 (%)
(1) 焼成温度 400°C、保持時間 1分間	12
(2) 焼成温度 400°C、保持時間 1分間 遠心力 $1 \times 10^{-6} N$	98
(3) (1) + (2)	94

40

## 【0021】

## 実施例2

本実施例では、金属微粒子膜を基板上に形成し、それを遠心力下で加熱して複合接着材料を作製した例について説明する。

## 1. 接着材料の作製

市販微粒子銅粉末（平均粒径：3ミクロンメートル）を溶媒（主成分ポリエチレングルコール）中に入れ、ペーストを作製した。得られたペーストをスクリーンに載せ、シリカ硝

50

子基板上に印刷した。印刷後、その基板を大気中 110℃で加熱した。その基板上のペーストに約  $1 \times 10^{-4}$  N の遠心力を与えながら、真空下で昇温速度 10℃/min で 600℃まで加熱し、600℃で 5 分保持し、その後、炉冷とした。比較のために、製膜した基板に遠心力を負荷せず、加熱した実験も併せて行った。

### 【0022】

#### 2. テスト結果

シリカ硝子基板と製膜した銅との付着力を引っかき試験で評価した。引っかき試験は、硬い小さな針を銅膜に押し付け、荷重を徐々に増やし、針を動かして銅膜が剥離するときの荷重を測定する方法である。針に荷重を掛け基板上の銅膜に押し付けることにより、針が膜を破壊させる力、いわゆる膜を引っかいて基板から膜をはぎとる力を測定し、基板への膜の付着力を図るものである。<sup>10</sup>

### 【0023】

図 2 に、針に掛けた荷重（針先荷重）と針に掛かる抵抗力の関係を示す。遠心力を負荷して得られた膜は 345 g の荷重を掛けたとき、膜の一部が基板から完全に取り除かれた。一方、遠心力を負荷せず得られた膜は 223 g の荷重を負荷したとき、膜が基板から取り除かれた。ここで、針に掛かる抵抗力は遠心力の処理をしたもののは 70 gf、遠心処理をせず加熱のみしたもののは 38 gf であった。これらの結果から、加熱時に遠心力を負荷して得られた膜は、比較例のものと比べて、基板に強固に接着しており、強固な接着力を有していることが分かった。

### 【0024】

#### 実施例 3

本実施例では、窒化アルミニウム母材にアルミニウム金属を接着して複合接着材料を作製した例について説明する。

#### 1. 接着材料の作製

窒化アルミニウム焼結体を、以下に示す方法で作製した。市販の窒化アルミニウム粉末に、5 mass % のイットリアを加え、メタノールを溶媒として用いて、ボールミルを使い、混合した。粉末を乾燥後、1800℃で 3 時間、窒素雰囲気下で加熱し、セラミックス焼結体を作製した。その後、得られた焼結体を 10 mm × 10 mm × 3 mm (厚さ) の板状に加工し、母材試料とした。<sup>20</sup>

### 【0025】

金属アルミニウムについては、市販の 99.999% の純アルミニウムを 10 mm × 10 mm × 3 mm (厚さ) の板状に加工し、接着させる試料とした。窒化アルミニウム及び金属アルミニウムを有機系の接着材で固定し、遠心力下で焼成を行った。

焼成は、以下の各プロセスに示す焼成温度、時間、及び遠心力下で行った。

(1) 焼成温度: 500℃、保持時間: 1 分間

(2) 焼成温度: 500℃、保持時間: 1 分間 遠心力:  $1 \times 10^{-6}$  N

### 【0026】

#### 2. テスト結果

窒化アルミニウム／アルミニウム接着体の評価は、引っ張り試験法で行った。接着体から接着体の界面を挟むように試験片を切り出し、その試験片の両端に瞬間接着剤で金属製の引っ張り試験片治具を取り付け、試験機で引っ張り試験を室温で行った。遠心力を負荷していないものは、即時破断し、その引っ張り強さは 2.3 MPa であった。一方、 $1 \times 10^{-6}$  N の遠心力を負荷したものは、引っ張り強さは 80 MPa であり、遠心力を負荷して焼成したものが強固に接着したことが分かった。<sup>30</sup>

### 【0027】

#### 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明は、接着材料の製造方法及び接着材料に係るものであり、本発明により、1) 母材試料表面に膜材料又はバルク材料を接着する方法において、材料の加熱時に所定の遠心力を負荷することにより、母材試料表面に膜状材料又はバルク材料が強固に接着した複合接着材料を作製することができる、2) 圧力手段を材料に非接触で所

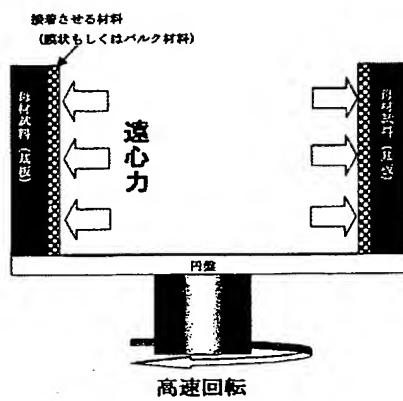
定の圧力を材料に負荷する方法により接着材料を製造することができる、3) そのために、焼成後の試料表面の汚染や副生成物の生成が抑えられ、クリーンな環境下で母材試料表面に膜状材料やバルク材料が強く密着した複合接着材料を作製することができる、4) 所定の機能性、及び特性を付与した複合接着材料を製造し、提供することができる、という格別の効果が奏される。

【図面の簡単な説明】

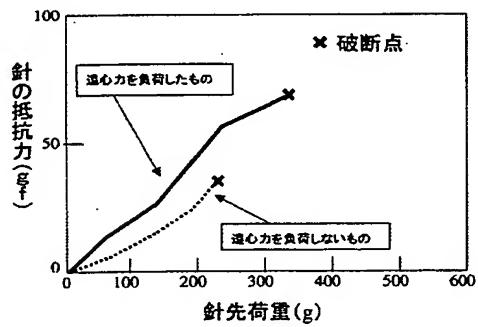
【図1】加熱時の遠心力負荷により試料（膜状材料及びバルク材料）を母材試料に接着させる方法を示す。

【図2】針に掛けた荷重（針先荷重）と針に掛かる抵抗力の関係を示す。

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 公泰  
愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究  
所中部センター内

(72)発明者 杵鞭 義明  
愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 独立行政法人産業技術総合研究  
所中部センター内

(72)発明者 内村 勝次  
愛知県名古屋市緑区青山2丁目145番地の2

(72)発明者 石黒 裕之  
愛知県蒲郡市拾石町中屋敷24番地の9

(72)発明者 森光 英樹  
愛知県新城市川田字山田平37番地27

F ターム(参考) 4D075 BB14Y BB29Y BB91Y BB93Y CA13 CA18 DA06 DB01 DB04 DB13  
DB14 DB31 EA01 EA14 EA17 EA19 EB01 EB05 EB43 EC10  
4G026 BA02 BA17 BB22 BB26 BB27 BF09 BG06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.